

非水溶液からの金属の電気めっき

著者	武井 たつ子
号	456
発行年	1979
URL	http://hdl.handle.net/10097/11405

氏 名	武 井 た つ 子
授 与 学 位	工 学 博 士
学位授与年月日	昭和 54 年 10 月 3 日
学位授与の根拠法規	学位規則第 5 条第 2 項
最 終 学 歴	昭和 32 年 3 月
	信州大学文理学部自然科学科卒業

学 位 論 文 題 目 非水溶液からの金属の電気めっき

論 文 審 査 委 員	東北大学教授 外島 忍 東北大学教授 江島 辰彦
	東北大学教授 四ツ柳隆夫 東北大学教授 岡部泰二郎

論 文 内 容 要 旨

従来の電気めっき浴（水溶液，熔融塩浴）からは電気めっき不可能な金属があり，しかもその金属の電気めっきが社会的に要求される昨今，新しい電気めっき浴の開発が望まれ，非水溶液からの電気めっきという新分野に期待がかけられるようになった。

しかし，非水溶媒自身の性質も十分にわかっておらず，その金属塩溶液の性質についても不明な点が多い。その上，非水溶液からの電気めっきが研究されるようになってから日が浅いので，この方法で金属を電気めっき可能かどうかすら明確ではない。

本論文では，非水溶液からの電気めっきの可能性を検討すると共に，非水溶液の性質を解明しつつ，その溶液の性質と電気めっき，電気めっきの反応機構およびめっきの性質との関連性を検討した。

第 1 章は，緒論である。

非水溶液中で電気めっきを研究する意義，重要性，および時代的背景を述べている。そして，研究の指針を把握し，本課題の研究遂行のための研究系統を明確にした。また，本論文の構成の概略を示した。

第 2 章は，金属の電気めっきに適する非水溶液の特性を検討した。

すなわち、非水溶液中で金属の電気めっきを行なうためにはめっき浴に用いる溶媒や溶質がどのような性質を持ったものが望ましいかを検討し、非水溶媒に可溶と予想されるトリフルオロ酢酸の金属塩を合成し、この溶質の溶媒に対する溶解度を測定すると共に、この溶質と溶媒から作りだされる溶液の性質および溶液状態を明らかにした。

2.1では、めっき浴の溶媒として要求される条件を検討し、現在までに電気めっきを検討された金属と溶媒を整理した。また、代表的な溶媒についてその物理的性質や溶媒パラメータなど既知の性質を整理し、めっき浴の溶媒として有効と考えられる溶媒を選択した。

2.2では、非水溶媒めっき浴の溶質として要求される条件を考え、有効と考えられる溶質を想定し、選択した。

2.3では、2.2でトリフルオロ酢酸の金属塩が非水溶媒めっき浴の溶質として適当であろうと予想し、この金属塩をめっき浴の溶質として選択したので、この金属塩をおもに金属の水酸化物とトリフルオロ酢酸との中和法により合成した。この合成塩が真にトリフルオロ酢酸の金属塩であることを赤外吸収スペクトルと含有金属の重量分析で確認した。

2.4では、2.1で選択した溶媒について、2.3で合成したトリフルオロ酢酸の金属塩の溶解度を測定し、トリフルオロ酢酸の金属塩が非水溶媒めっき浴の溶質として有効であることを確認し、溶解度と2.1の溶媒の性質との関係を考察した。

2.5では、トリフルオロ酢酸の金属塩溶液の導電率を測定し、トリフルオロ酢酸の金属塩、その濃度、浴温および2.1の溶媒の性質と溶液の導電率との関係を明らかにした。この結果から、金属を電気めっきするためのめっき浴としてトリフルオロ酢酸の金属塩の適量を推定した。また、トリフルオロ酢酸の金属塩溶液の見かけの分子容測定により、溶液中では金属イオンをアニオンが囲み、溶媒を排除しているような溶液状態であることを推察し、溶媒は金属イオンに配位する配位子の一つであるという見方がよいことがわかった。そして、この溶液に金属イオンと錯体を形成しやすい添加剤を添加すると、添加剤を配位子とした新しい錯体が形成されることを溶液の吸収スペクトルおよび導電率の測定からわかった。そして、新しい錯体が形成されると金属イオンの還元反応にも影響がみられることがポーラログラフィーによりわかった。したがって、溶液状態が金属の電気めっきに大きな影響を及ぼすことが予想される。

第3章は、非水溶液からの銅、ニッケル、アルミニウム、ベリリウム、リチウム、タングステンおよびモリブデンの電気めっきを検討した。

まず、金属を3群に分類し、その各群から2～3の金属を選択して、それらの金属について非水溶液からの電気めっきの可能性を調べた。そして、さらに光沢のある平滑な金属めっきが効率よく得られる最適めっき条件を求めた。また、金属の電気めっきと第2章の非水溶液の性質とを関連づけて考察し、金属の電気めっきがめっき条件とりわけめっき浴の組成（溶媒、アニオン、添加剤）と深い関係があることがわかった。

3.1では、金属をその性質から3群に分類し、各群ごとに金属の電気めっきの可能性を推定した。

3.2 では、水溶液から電気めっき可能な銅およびニッケルについて、3.3 では、熔融塩浴からは電気めっき可能で、水溶液からは電気めっき不可能なアルミニウム、ベリリウムおよびリチウムについて、3.4 では、水溶液および熔融塩浴から電気めっきしにくいタングステンおよびモリブデンについて、それぞれ排水溶液中で電気めっき可能かどうかを検討した。その結果、いずれも電気めっき可能であることがわかり、最適めっき条件を求めることができた。

銅、ニッケル、アルミニウムおよびベリリウムの電気めっきには、めっき浴の溶質にトリフルオロ酢酸の金属塩を用いたが、この金属塩が非水溶媒めっき浴の溶質として有効であることがわかった。

非水溶液からの金属の電気めっきは、金属イオンおよび溶媒のそれぞれの持つ性質の影響を受け、水溶液からは電気めっき不可能な金属の電気めっきを可能にすることもできたが、水溶液から容易に電気めっきできる金属の電気めっきを困難にもした。また、単純塩-非水溶液から金属が電気めっきされる際に、アニオンの影響も受けることがわかった。そして、金属が電気めっきされにくい溶液でも適当な錯化剤が添加されると、金属の電気めっきが容易な溶液になった。

このように、溶液中の金属イオンは溶媒、アニオン、錯化剤などで囲まれている（錯体を形成している）ので、この金属イオンの電気めっき反応を単に溶媒の性質だけから論ずることはできないことがわかった。

なお、溶液によってはアノードおよびカソードで副反応が起こるので、これを解明すると共に、添加剤が金属の電気めっきに与える作用について、水溶液中での場合と比較した。

溶媒によっては、低酸化数の金属イオンを比較的安定に保つもの（例えばAN）があり、金属の電気めっきが中間の酸化数状態を経て行なわれていることを暗に示しているものと思われる。

そして、金属の電気めっき反応が、溶液中の金属イオンと配位子の結合関係および、配位子の電極への吸着などに影響されるものと推定した。

第4章は、非水溶液からの銅およびニッケルの電気めっきの反応機構を検討した。

金属の電気めっき反応の機構を解明するために、金属が電気めっきする際の律速過程および吸着現象を調べ、それらの結果をもとにして、電極の電気二重層モデルと金属の電気めっき反応機構のモデルを作成した。

4.1 では、銅およびニッケルの電気めっきの際の活性化過電圧を測定することにより、これらの金属の電気めっき反応は、ある電流密度の範囲内で電荷移動過程が律速であることがわかった。金属析出の速度論的パラメーターの値は浴組成、電流密度、浴温などのめっき条件のうち、とりわけ浴組成（金属イオンの溶存状態-金属錯体）の影響を受けた。めっきされやすい浴から得られた金属析出のみかけの通過係数とみかけの交換電流密度の値は、めっきされにくい浴から得られた値に比べて大きい値を示した。また、みかけの活性化エネルギーは前浴の方が後浴にくらべて小さい値を示した。速度論的パラメーターの値から、銅およびニッケルの電気めっき反応は酸化数1価のイオンを経て進行しており、酸化数2価のイオンから酸化数1価のイオンになる過程が律速になっているものと思われる。

4.2では、ニッケルが電気めっきする際の電気二重層微分容量を測定することにより、金属錯体を形成している配位子がカソードに吸着される（ハロゲンイオンが $\text{Cl}^- < \text{Br}^- < \text{I}^-$ の強さの順に特異吸着されるなど）と推定し、この吸着が金属の電気めっき反応に影響（Anion Bridgingなど）を与えると考えた。配位子が金属の電気めっき反応に与える影響力は配位子の性質（金属イオンに対する錯形成能の差異、イオン半径、溶媒和数、分極率、化学結合性など）に依存するものと思われる。ニッケルの電気めっき反応において、電荷移動過程が律速な電流密度領域ではニッケル錯イオンの吸着量とニッケル析出量が等しい関係にあるものと考えられる。

4.3では、これまでの研究すなわち溶液の性質、金属の電気めっき、金属の電気めっき反応の律速過程および吸着現象などの結果をもとにして、金属の電気めっき反応機構をモデル化した。

第5章は、非水溶液から得られためっきの特性を検討した。

非水溶液から電気めっきした金属の性質を、めっき条件と対応させながら調べた。そして、第2章の金属の電気めっきに適する非水溶液の特性、第3章の非水溶液からの金属の電気めっき、第4章の非水溶液からの金属の電気めっきの反応機構との関連性を考察した。

5.1では、第3章で種々な金属の電気めっきを非水溶液中で試みてそれぞれの金属めっきが得られたので、それらのめっき面を観察した。いずれの金属においても、その表面状態はめっき時の浴組成、浴温、電流密度などのめっき条件によって影響をうけ、コブやキ裂の見られるものもあった。そして、浴中の金属イオンが配位子と比較的強い結合をした錯体を形成していると思われる浴から金属がめっきする場合または金属がめっきする際に水素発生反応を伴う場合は垂直方向の核の成長が阻害されるので、粒子が微細になる傾向を示した。金属のめっきが容易に起こる（金属析出の活性化過電圧が小さい）浴から得られた金属めっきの表面はコブを生じやすかった。また、配位子が金属析出の際に、電極に吸着し、それがめっき中に組み込まれたり、共析している場合（硫黄、ハロゲン、窒素、酸素、カリウム）があることが判明した。

5.2では、銅およびニッケルのめっきの断面を観察した。非水溶液から得られたこれらのめっき層は浴温や電流密度などのめっき条件にほとんど関係なく粒状組織であった。

5.3では、ニッケルめっきの結晶構造を検討するとともに共析物、およびアノードで検出された硫黄の存在状態を調べた。ニッケルめっきの格子定数はめっき条件にほとんど無関係に一定であったが、その結晶粒子の大きさや成長面はめっき条件、とくに浴組成（金属イオンをとりまく配位子）と関係が深いことが明らかになった。

光沢のあるニッケルめっきは、その結晶粒子の大きさが小さかった。

5.4では、ニッケルめっきの硬度を測定した。結晶粒子の大きさが小さいニッケルめっきは、おおむねその硬度が高く、硬度がめっき条件とくに浴組成の影響を受けていることが判明した。メタノール浴およびエタノール浴では700 Hvに、ホルムアミド浴では1000 Hvに近い硬度を示すニッケルめっきが得られた。

5.5では、ニッケルめっきの酸に対する耐食性を調べた。ニッケルめっきは圧延ニッケルよりも酸に対する耐食性が低く、酸化力のある硝酸にはとくに激しく溶解した。ニッケルめっきの耐

食性はニッケルめっき時の浴中のアニオンやカチオンと密接な関係があり、塩素イオンを含む浴からめっきしたニッケルは酸に対する耐食性が低い。そして、その耐食性の低さの程度はめっき浴中のカチオンによっても差を生じ、 NH_4^+ を含有した浴から得られたニッケルめっきは酸化力を有する硝酸に対して耐食性が低い、他の酸（硫酸、塩酸）に対しては耐食性が高い。 K^+ または Al^{3+} を含有するめっき浴から得られたニッケルめっきはこれと反対の耐食性を示した。腐食はめっき面の全面で均一に起こるものではないことが、腐食前後の表面状態の観察から判明した。

第6章は、結論である。

審 査 結 果 の 要 旨

水溶液中から電気めっきし難い金属の電気めっき法として非水溶液浴および熔融塩浴が考えられる。テトラヒドロフラン (THF) 浴からの Al の電気めっきが成功して以来、非水溶液浴からの電気めっきが注目されるに至った。非水溶媒は塩の解離を容易にし、金属と錯体を作り易い性質をもち、金属塩はその溶媒に大きな溶解度を有し安定な金属のカソード反応を示すことが必要である。一方、非水溶液浴からの電気めっきの反応機構は十分よく解明されているとはいえない。本論文は Ni, Cu, Al, Be, Li, W, Mo の電気めっきが可能である非水溶液浴の系を見出し、その電気めっき機構を明らかにするとともに電着物の特性を明らかにしたもので全文 6 章よりなる。

第 1 章は緒論である。第 2 章は金属の電気めっきに適する非水溶液の特性を検討したものであり、ジメチルスルホキシド (DMSO), N, N'-ジメチルアセトアミド (DMA), N, N'-ジメチルホルムアミド (DMF), THF, アセトニトリル (AN), ホルムアミド (FA), エタノール (EtOH), メタノール (MeOH) などの非水溶媒を用いる際に適当な金属塩として特にトリフルオロ酢酸塩を取り上げ、これらを合成して溶媒への溶解度、溶液の導電率、分子容、赤外吸収スペクトルを測定するとともに、その溶液状態や共存する配位子などとの関係について検討した。

第 3 章では金属群を、水溶液浴からもめっき可能な Cu および Ni, 熔融塩浴からだけめっき可能な Al, Be および Li, そして両浴からのめっきの不可能な W および Mo の 3 群に分け、非水溶液浴からの電気めっきの可能性を検討した。Cu, Ni, Al および Be はトリフルオロ酢酸塩を主体として錯化剤および添加剤を含む浴から光沢のある平滑な金属めっきが得られることを見出し、Cu および Ni については MeOH と EtOH, AN, FA および DMF の各浴について、Al および Be については MeOH および AN 等の各浴についての最適条件を決定した。Li は LiNO_3 の DMA, DMSO, DMF および AN の各浴につき、W および Mo についてはリンタングステン酸およびリンモリブデン酸の FA 浴につきめっきの最適条件を決定した。錯化剤を採用するこれらのめっきの試みは、めっき反応が溶媒の特性にのみに依存すると考えた従来の諸説に対し、新しい知見とみなされる。

第 4 章は Cu および Ni について電気めっき反応の律速過程および吸着現象をしらべ、電気二重層と電析反応機構のモデルを研究し、溶媒、アニオン、錯化剤などの役割を推論した。

第 5 章では得られためっきの表面および断面の観察、組成分析、結晶構造、硬度および耐食性について述べている。

第 6 章は結論である。

以上要するに、本論文は Ni, Cu, Al, Be, Li, W, Mo についての非水溶液の浴を見出して電気めっきの可能性を明らかにし、さらにその電気化学反応の機構を明らかにしたもので電気化学および表面処理工業の発展に寄与するところ少なくない。

よって、本論文は工学博士の学位論文として合格と認める。